

ABSTRACT ATTACHED

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-239969

(P2000-239969A)

(43) 公開日 平成12年9月5日(2000.9.5)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーム(参考)
D 0 6 M 15/53		D 0 6 M 15/53	4 J 0 0 2
C 0 8 L 67/00		C 0 8 L 67/00	4 L 0 3 3
D 0 3 D 15/00		D 0 3 D 15/00	A 4 L 0 4 7
D 0 4 H 1/42		D 0 4 H 1/42	T 4 L 0 4 8

審査請求 未請求 請求項の数6 O L (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願平11-45072

(22) 出願日 平成11年2月23日(1999.2.23)

(71) 出願人 000004503

ユニチカ株式会社

兵庫県尼崎市東本町1丁目50番地

(72) 発明者 松岡 文夫

京都府宇治市宇治小桜23番地 ユニチカ株式会社中央研究所内

Fターム(参考) 4J002 CF181 FD186 FD316 GK01

4L033 AA06 AB01 AB05 AB06 AC07

AC10 AC15 CA48

4L047 AA21 CA12 CA19 CC03 CC12

CC15

4L048 AA20 AA42 AB07 AC00 CA00

DA01 DA15 DA22 DA32 DA40

(54) 【発明の名称】 抗菌性成形品

(57) 【要約】

【課題】 コストが高くなく、かつ安全性な抗菌性成形品を提供する。

【解決手段】 ポリ乳酸を主成分とするポリ乳酸系重合体からなる成形品であり、成形品には親水性の界面活性剤が付与され、静菌活性値が2.2以上であることを特徴とする抗菌性成形品

**【特許請求の範囲】**

【請求項1】 ポリ乳酸を主成分とするポリ乳酸系重合体からなる成形品であり、成形品には親水性界面活性剤が付与され、静菌活性値が2.2以上であることを特徴とする抗菌性成形品。

【請求項2】 親水性界面活性剤が200ppm以上付与されていることを特徴とする請求項1記載の抗菌性成形品。

【請求項3】 ポリ乳酸系重合体が、ポリ(D-乳酸)、ポリ(L-乳酸)、D-乳酸とL-乳酸との共重合体、D-乳酸とヒドロキシカルボン酸との共重合体、L-乳酸とヒドロキシカルボン酸との共重合体、DL-乳酸とヒドロキシカルボン酸との共重合体とから選ばれ、いずれかの重合体、あるいはこれらのブレンド体であることを特徴とする請求項1または2に記載の抗菌性成形品。

【請求項4】 成形品が、ポリ乳酸系重合体を溶融紡糸して得た繊維であることを特徴とする請求項1から3のいずれかに記載の抗菌性成形品。

【請求項5】 成形品が、ポリ乳酸系重合体を溶融紡糸して得た繊維からなる不織布であることを特徴とする請求項1から3のいずれかに記載の抗菌性成形品。

【請求項6】 成形品が、ポリ乳酸系重合体を溶融紡糸して得た繊維を編織してなる織物であることを特徴とする請求項1から3のいずれかに記載の抗菌性成形品。

【発明の詳細な説明】**【0001】**

【発明の属する技術分野】 本発明は、抗菌性能を有する成形品に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 素材に抗菌性を付与する方法は従来より今日にいたり行われており、例えば、繊維素材あるいは繊維布帛やシート等を抗菌性物質によって表面処理を行う方法がある。しかし、この方法では抗菌性能を付与できるものの、抗菌性能の耐久性に劣るという問題がある。これを解決する方法として、ナイロンやポリエステルのような繊維素材の製造工程中に活性のある抗菌物質を混合練り込むことによって製造する方法がある。しかし、この方法では一定の抗菌性能を示すもののコスト高になる。また、一般に、抗菌剤自体が一定の毒性を有するものが多く、安全上問題があった。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 本発明らは、上記問題点に鑑み、コストが高くなく、かつ安全性のある抗菌剤について、検討した。従来より、乳酸が食品の日持ちを向上させる食品保存剤として用いられ、乳酸が静菌・防カビ作用を有することが知られている。しかし、乳酸の脱水縮合重合体であるポリ乳酸系重合体からなる繊維やフィルムには、抗菌性が認められるという明確な報告はなく、ましてやポリ乳酸のポリマー組成物との関係

について抗菌性を論じた報告はない。本発明者らは、繊維やフィルムへの成形加工工程で、乳酸が有する潜在的な静菌・防カビ作用を発現させるべく、ポリ乳酸系重合体と抗菌性との関係について種々検討した結果、ポリ乳酸系重合体の構成成分においてある特定の組成範囲のものに、顕著な抗菌活性が認められることを見出し、本発明に到達した。

【0004】

【課題を解決するための手段】 すなわち、本発明は、ポリ乳酸を主成分とするポリ乳酸系重合体からなる成形品であり、成形品には親水性の界面活性剤が付与され、静菌活性値が2.2以上であることを特徴とする抗菌性成形品を要旨とするものである。

【0005】

【発明の実施の形態】 本発明において、ポリ乳酸系重合体は、熱可塑性脂肪族ポリエステルであって、ポリ(α -ヒドロキシ酸)を主たる繰返し単位とする重合体が挙げられる。具体的には、ポリ(D-乳酸)、ポリ(L-乳酸)、D-乳酸とL-乳酸との共重合体、D-乳酸とヒドロキシカルボン酸との共重合体、L-乳酸とヒドロキシカルボン酸との共重合体、DL-乳酸とヒドロキシカルボン酸との共重合体等が挙げられ、これらの重合体のうち、融点が80℃以上である重合体が好ましい。ここで、乳酸とヒドロキシカルボン酸との共重合体におけるヒドロキシカルボン酸としては、グリコール酸、ヒドロキシ酪酸、ヒドロキシ吉草酸、ヒドロキシカプロン酸、ヒドロキシヘプタン酸、ヒドロキシカプリル酸などが挙げられる。

【0006】 ポリ乳酸系重合体は、数平均分子量が約20,000以上、好ましくは40,000以上のものが製糸性及び得られる成形品特性の点で好ましい。数平均分子量の上限については、成形品が繊維である場合は、溶融紡糸が行えるものであればよく、150,000程度であればよい。150,000を超えると、溶融粘度が高すぎて、溶融紡糸が困難となる。成形品がフィルムである場合は、溶融成形が行えるものであればよい。

【0007】 ポリ乳酸系重合体には、必要に応じて他の添加剤、例えば艶消し剤や顔料、結晶核剤等の各種添加剤を本発明の効果を損なわない範囲内で添加しても良い。

【0008】 本発明は、ポリ乳酸を主成分とするポリ乳酸系重合体からなる成形品であり、成形品には親水性の界面活性剤が付与されている。成形品としては、例えば、ポリ乳酸系重合体を溶融紡糸により得る繊維(モノフィラメント、マルチフィラメント)、得られた繊維をカットしたステープルファイバー、ステープルファイバーを紡績した紡績糸、モノフィラメントやマルチフィラメントおよび紡績糸を編織した布帛、また、カード法、メルトブローン法、スパンボンド法等の乾式法や湿式法等により得られる不織ウェブを接着法や機械的交絡法に

より不織布化した不織布、さらには、ポリ乳酸系重合体を溶融押出により得るフィルム等が挙げられる。

【0009】また、本発明のポリ乳酸系成形品において、ポリ乳酸系重合体からなるもの以外の他の重合体からなるものが混合されていてもよく、ポリ乳酸系重合体からなるものが30重量%以上含有していれば本発明が目的とする静菌・抗菌性能を発揮することができる。

【0010】混合状態としては、例えば、ポリ乳酸系重合体からなる繊維と他の重合体からなる繊維との複合マルチフィラメントや複合モノフィラメント、ポリ乳酸系重合体からなる繊維と他の重合体からなる繊維との混織糸、ポリ乳酸系重合体からなる繊維または紡績糸と他の重合体からなる繊維または紡績糸との交編織した布帛、ポリ乳酸系重合体からなる繊維と他の重合体からなる繊維との混合紡糸または混綿により得られる不織ウェブを接着法や機械的交絡法等により不織布化した不織布等が挙げられる。他の重合体とは、公知の芳香族ポリエステル系重合体、脂肪族ポリエステル系重合体、ポリアミド系重合体、ポリオレフィン重合体等が挙げられる。

【0011】ポリ乳酸系重合体からなる成形品には、親水性の界面活性剤が付与されている。親水性の界面活性剤としては、例えば、アニオン系界面活性剤、カチオン系界面活性剤、ノニオン系界面活性剤、両性系界面活性剤等が挙げられ、これらを単独または混合して用いる。成形品に界面活性剤を付与する方法としては、所定濃度（例えば、1～1.5重量%程度）に調整した水溶液または水分散液の形態で成形品に噴霧するとよい。

【0012】ポリ乳酸系重合体は疎水性であるため、ポリ乳酸系重合体からなる成形品もまた疎水性である。このような疎水性のポリ乳酸系成形品は、素材自身が抗菌性を持っていても、すなわち、後述するポリ乳酸系成形品を構成するポリ乳酸系重合体中に、乳酸、ラクチドおよびその他のオリゴ乳酸を含有していても、菌の繁殖を積極的に抑える抗菌効果は発揮されない。本発明の親水性界面活性剤が付与されて初めてポリ乳酸系成形品は、成形品表面が親水性となるので、菌との接触が可能となり、菌の繁殖を抑えることができると推定される。

【0013】このような抗菌効果は、ポリ乳酸系成形品を構成しているポリ乳酸系重合体中に、微量の乳酸、ラクチドおよびその他のオリゴ乳酸を含有しているために発揮されると推察される。本発明の成形品を構成するポリ乳酸系重合体中には、乳酸、ラクチドおよびその他のオリゴ乳酸を0.01～1.0重量%含有していることが好ましい。乳酸、ラクチドおよびその他のオリゴ乳酸の含量が0.01重量%未満であると抗菌性能の効果が薄れ、一方、1.0重量%を超えると常温下でも空気中の湿気等の水分により加水分解が進行するため、長期保存安定性に欠ける傾向となる。

【0014】本発明においては、ポリ乳酸系成形品を構成するポリ乳酸系重合体中に含有する乳酸、ラクチドお

よびその他のオリゴ乳酸の量を上記範囲とするためには、重合過程において反応条件を調節すること、あるいは、重合終了後、溶融状態で減圧することにより過剰のラクチド、オリゴ乳酸等を除くことにより達成される。

【0015】本発明のポリ乳酸系成形品に付与される親水性の界面活性剤の量は、200ppm以上であることが好ましい。付与量が200ppm未満であると、本発明が目的とする抗菌性能が発揮されない。

【0016】本発明のポリ乳酸系成形品は、統一試験法（繊維製品衛生加工協議会認定の抗菌効果試験方法）による静菌活性値が2.2以上である。静菌活性値とは、一定の菌数の検定菌を標準試料および対象試料に植菌し、一定時間培養後の標準試料の生菌数をB（cells/ml）、一定時間培養後の対象試料の生菌数をC（cells/ml）とし、 $\log B - \log C$ で表される値をいう。静菌活性値が2.2未満であると、菌の繁殖を抑えることができるとはいえない。

【0017】

【実施例】以下、実施例により本発明を具体的に説明する。なお、本発明はこれらの実施例のみに限定されるものではない。実施例において、各物性値は次のようにして求めた。

（1）融点（℃）：パーキンエルマ社製の示差走査熱量計DSC-7型を使用し、昇温速度を20℃/分として測定して得た融解吸熱曲線の極値を与える温度を融点（℃）とした。

【0018】（2）メルトフローレート（以下、MFRという。）（g/10分）：ASTMD 1238に記載の方法に準じて210℃、荷重2160gにおける溶融吐出量を測定した。

【0019】（3）ポリ乳酸の固有粘度：フェノールと四塩化エタンの等重量混合溶液を溶媒とし、試料濃度0.5g/dl、温度20℃で測定した。

【0020】（4）抗菌性能：抗菌性能は統一試験法（繊維製品衛生加工協議会認定の抗菌効果試験方法）により、静菌活性値を測定し、抗菌性能を評価した。前記評価にあたっては、使用菌株として、Staphylococcus aureus ATCC 6538P（黄色葡萄球菌）を用いた。すなわち、バイアル瓶に入れた滅菌済試料0.4gに生菌数を $1 \pm 0.3 \times 10^5$ に調整した菌液0.2mlを出来るだけ均一に接種し、37℃で18時間培養する。ツイン80 0.2%を添加した生理食塩水20mlを加え攪拌し菌を洗い出す。10倍希釈系列を作成しニュートリエント寒天培地と混釈し37℃で24時間以上培養しコロニー数を数え、生菌数を求めた。静菌活性値の計算としては、標準試料および試験試料について、上記試験をそれぞれ行い、下式から静菌活性値を求めた。なお、標準試料としては、ナイロン標準白布を用いた。試験試料については、未洗と10洗後（洗濯洗剤：JAFET標準洗剤（40g/30L）について測定した。

静菌活性値 = $\log B - \log C$

B: 標準試料の18時間培養後、回収した菌数

C: 試験試料の18時間培養後、回収した菌数

【0021】実施例1

ポリ乳酸系短繊維を作成するために、光学純度が98.8%で融点170℃、MFR25g/10分のポリL-乳酸樹脂を熔融し、紡糸温度220℃、単孔吐出力0.41g/分の条件下で、紡糸口金より熔融紡糸した。次に、紡出糸条を冷却装置にて冷却し、紡糸油剤を付与した後、引き取り速度800m/分で巻き取った。次いで、得られた未延伸糸を延伸トウ繊維が30万デニールとなるよう合糸してトウとなし、周速の異なる公知の延伸機を用いて、延伸温度120℃、延伸倍率を2.6倍として延伸を行った後、クリンバーにて捲縮を付与し、分子量600のポリエチレングリコールモノオレートを20重量%含有した仕上げ油剤を0.3重量%付与した。その後、トウを乾燥させ、引き続き51mmの長さ切断して、2デニールのポリ乳酸系短繊維を得た。

【0022】得られたポリ乳酸系短繊維をパラレルカード機に通してウェブとし、引き続いて、温度125℃、線圧30kg/cm、圧接面積比6.8%のエンボスロールからなるエンボス装置に通して、目付50g/m²の短繊維不織布を得た。

【0023】実施例2

実施例1で得られたポリ乳酸系短繊維とポリエチレンテレフタレートからなる短繊維(2デニール×51mm)とを70/30(重量比)の割合で混綿し、パラレルカード機に通した後、実施例1と同様の条件でエンボス装置に通して、目付50g/m²の短繊維不織布を得た。

【0024】実施例3

実施例1で得られたポリ乳酸系短繊維とポリエチレンテレフタレートからなる短繊維(2デニール×51mm)とを30/70(重量比)の割合で混綿し、パラレルカード機に通した後、実施例1と同様の条件でエンボス装置に通して、目付50g/m²の短繊維不織布を得た。

【0025】実施例4

光学純度が99.0%で、MFR20g/10分、融点172℃のポリL-乳酸樹脂を熔融し、紡糸温度220℃、単孔吐出力0.88g/分の条件下で孔数36個有する紡糸口金より熔融紡糸した。次に、紡糸糸条を冷却装置にて冷却し、分子量600のポリエチレングリコールモノオレートを20重量%願湯した紡糸油剤を付与し、延伸温度120℃、延伸倍率1.53、速度4000m/分で巻き取って、75デニール/36フィラメントのマルチフィラメント(スピンドロー糸)を得た。なお、この繊維の油剤付着量は、0.6重量%であった。

次いで、得られたマルチフィラメントを用いて、針数270本の筒編機(小池製作所製)で製編した。

【0026】得られた実施例1~4の布帛を対象試料として、抗菌性能の評価を行い、その結果を表1に示した。

【0027】

【表1】

	静菌活性値	
	未洗	10洗
実施例1	5.9 以上	5.9 以上
実施例2	5.6 以上	3.7 以上
実施例3	5.6 以上	3.1 以上
実施例4	5.9 以上	5.9 以上

【0028】表1から明らかなように、実施例1~4の布帛はいずれも優れた静菌性能があるものであった。

【0029】比較例1

市販のポリエチレンテレフタレートからなるマルチフィラメント(75デニール/36フィラメント)を脱脂した後、実施例1で用いた親水性界面活性剤を含有してなる油剤を0.6重量%付着させた。次いで、得られた長繊維を用い、針数270本の筒編機(小池製作所製)で製編した。得られた比較例1の布帛を対象試料として、抗菌性能の評価を行ったところ、静菌活性値は、未洗、10洗とも0.2以下であり、静菌・抗菌性能を有するものではなかった。

【0030】

【発明の効果】本発明によれば、ポリ乳酸系成形品に親水性油剤が付与されたものであって、油剤を付与したことによってポリ乳酸系成形品の表面が親水性となることで、菌と接触が可能となり、菌の繁殖を抑制するという静菌・抗菌効果を発揮することができたものと考えられる。

【0031】また、本発明の成形品は、ポリ乳酸系重合体からなるため、安全性が極めて高く、また、重合体を溶融させて、様々な形状に成形加工が可能であるので、食品保存剤、各種包装材、壁紙、各種フィルター、流し等の水切り袋、テーブルクロス、足拭きマット、ふきん、スポンジ等の日用品・生活関連資材、農園芸資材、医療・衛生材、衣料品等の様々な分野において、静菌・抗菌性能を発揮することができるものである。

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **2000239969 A**

(43) Date of publication of application: **05.09.00**

(51) Int. Cl.

D06M 15/53
C08L 67/00
D03D 15/00
D04H 1/42

(21) Application number: **11045072**

(71) Applicant: **UNITIKA LTD**

(22) Date of filing: **23.02.99**

(72) Inventor: **MATSUOKA FUMIO**

(54) ANTIBACTERIAL MOLDED ARTICLE

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To prepare antibacterial molded articles excellent in bacteriostatic and antibacterial effect and useful in fields of materials relating to daily life and medical and hygienic materials by imparting a hydrophilic surfactant to molded products made of a polylactic acid-based polymer.

SOLUTION: Antibacterial molded articles having ≈ 2.2 bacteriostatic activity value are prepared by imparting ≈ 200 ppm hydrophilic

surfactant such as polyethylene glycol monooleate to molded products such as nonwoven fabrics and woven and/or knitted goods, comprising fibers formed by the melt spinning of a polylactic acid-based polymer mainly comprising a polylactic acid selected from the group consisting of poly(D-lactic acid), poly(L-lactic acid), copoly(D-lactic acid/L-lactic acid), copoly(D-lactic acid/hydroxycarboxylic acid), copoly(L-lactic acid/hydroxycarboxylic acid) and copoly(DL-lactic acid/hydroxycarboxylic acid), each having $\approx 80^\circ\text{C}$ melting point.

COPYRIGHT: (C)2000,JPO

THIS PAGE BLANK (USPTO)